ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
Ecole Supérieure des Industries du Textile et de l'Habillement
ESITH

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées
Session 2010

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

Données

- **Potentiels standards à 25°C :**

Couple	Zn^{2+}/Zn	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	MnO_4^-/Mn^{2+}	$SO_4^{2-}/SO_{2(aq)}$	H_2O_2/H_2O
E°(V)	- 0,76	0,00	1,23	1,51	0,17	1,77

- **Atomistique :**

Elément	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)
Hydrogène	H	-	1,0
Carbone	C	6	12,0
Azote	N	7	-
Oxygène	O	8	16,0
Soufre	S	16	-

- **Données thermodynamiques à 25 °C :**

  $\Delta_fG°(CO_{2(g)}) = -394,4\ kJ.mol^{-1}$, $\Delta_fG°(CO_{2(aq)}) = -386,0\ kJ.mol^{-1}$.

  $pK'_{a1}(SO_{2(aq)}/HSO_3^-) = 1,8$.
  $pK'_{a2}(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$.
  Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0.10^{-14}$.

- Masse volumique de l'essence : $\mu_{essence} = 765\ kg.m^{-3}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06V$.
- 1 bar = 10^5 Pa.
- T(K) = t(°C) + 273.
- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.
- *g* : gaz, *aq* : aqueux.
- On considère que, dans les conditions expérimentales mises en œuvres dans le problème, les solutions sont diluées et idéales. La concentration de référence C° et la pression de référence P° sont prises égales respectivement à 1 $mol.L^{-1}$ et 1 bar.

Les sources de pollution telles que les transports et les usines libèrent en quantité importante des oxydes d'azote, des oxydes de carbone et du dioxyde de soufre. Ces oxydes se transforment dans l'atmosphère respectivement en acide nitrique HNO_3, en acide carbonique CO_2 et en acide sulfurique H_2SO_4. Ces acides jouent un rôle important dans le processus d'acidification des eaux de pluies. Les gaz rejetés dans l'atmosphère augmentent aussi artificiellement l'effet de serre.

Ce problème propose une étude de l'acidification de l'eau de pluie, de quelques effets des pluies acides et en fin d'une solution alternative pour réduire l'émission de l'oxyde de carbone.

Le sujet se compose de cinq parties largement indépendantes.

1. Généralités sur quelques polluants atmosphériques

1.1. Donner les configurations électroniques d'un atome de carbone, d'un atome d'azote, d'un atome d'oxygène et d'un atome de soufre pris dans leur état fondamental. Préciser le nombre d'électrons de valence pour chacun de ces atomes.

1.2. Déterminer structure de Lewis et géométrie des molécules NO, NO_2, CO, CO_2, SO_2 et H_2SO_4.

1.3.1. La molécule SO_2 est-elle dipolaire ? Justifier.

1.3.2. Expliquer pourquoi le dioxyde de soufre est très soluble dans l'eau.

1.4. Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote N dans chacune des molécules suivantes : NO, NO_2, HNO_3 et NO_3^-.

1.5. Déterminer le nombre d'oxydation du soufre S dans chacune des molécules suivantes : SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_2SO_4 et SO_4^{2-}.

1.6. Déterminer le nombre d'oxydation du carbone C dans chacune des molécules suivantes : CO, CO_2, HCO_3^- et CO_3^{2-}.

2. Emission des gaz polluants

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de combustion d'une essence sans plomb. Celle-ci est constituée d'un mélange d'hydrocarbures isomères de formule brute C_8H_{18}.

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la combustion complète dans le dioxygène de l'essence de formule C_8H_{18}.

2.2. Un véhicule se déplace sur une autoroute à la vitesse constante de 100 km/h. Sa consommation est de 10 L d'essence pour 100 km.

2.2.1. Calculer la quantité de matière en mole de carburant consommée pour un parcours de 1 km.

2.2.2. Calculer la quantité de matière en mole de dioxyde de carbone rejetée pour un parcours de 1 km. En déduire la masse de CO_2 correspondante.

2.2.3. Le véhicule considéré parcourt 20000 km par an. Calculer la masse de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère par an. Commenter ce résultat.

2.3. Lorsqu'on analyse les gaz d'échappement d'un véhicule, on trouve aussi des traces de CO, d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote NO_x. Expliquer la provenance de ces composés.

3. Acidité de l'eau de pluie

3.1. L'eau de pluie, loin des zones polluées, est-elle acide, neutre ou basique ? Justifier.

3.2. Dissolution du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau et donne lieu à des équilibres acido-basiques. On assiste ainsi aux trois réactions suivantes :

(1) $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(aq)}$, K

(2) $CO_{2(aq)} + 2H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$ $pK_{a1} = 6,4$

(3) $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2} = 10,3$

3.2.1. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_rG°$ de la réaction (1) à 25 °C. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre K.

Dans la suite de cette partie, on prendra K = $3,4.\ 10^{-2}$.

3.2.2. Dans l'atmosphère, la pression partielle en CO_2 est supposée constante et vaut $P(CO_{2(g)}) = 3.10^{-4}$ bar.

3.2.2.1. Montrer que la concentration en CO_2 dans une solution d'eau distillée restée en contact avec l'atmosphère à 25 °C est constante et calculer sa valeur.

3.2.2.2. Rappeler la définition d'un acide et d'une base selon Brönsted.

3.2.2.3. L'acide carbonique $CO_{2(aq)}$ est un diacide. Représenter le diagramme de prédominance des trois espèces carbonatées en solution en fonction du pH.

3.2.2.4. Calculer le pH de la solution aqueuse de la question **3.2.2.1.** Sous quelle forme est le CO_2 dissous ?

3.2.2.5. Calculer à 25 °C le volume de dioxyde de carbone gazeux qui a été dissous par litre de cette solution.

3.2.3. Calculer le pH d'une eau de pluie sachant que la concentration de dioxyde de carbone dissous est constante et vaut $7,0.10^{-5}$ mol.L^{-1}. Retrouve-t-on le résultat de la question **3.1** ?

3.2.4. Proposer un protocole expérimental pour déterminer la quantité du dioxyde de carbone dissous dans un litre l'eau de pluie. On expliquera le protocole et on donnera le schéma du montage expérimental.

3.2.5. Le diagramme de la figure 1 donne les proportions des différentes espèces carbonatées issues du dioxyde de carbone dissous dans l'eau de pluie en fonction du pH.

3.2.5.1. Attribuer les trois courbes du diagramme aux différentes espèces carbonatées en solution.

3.2.5.2. Déduire du diagramme, *en le justifiant*, les valeurs des pK_a associés aux couples acido-basiques du dioxyde de carbone dissous. Retrouve-t-on les valeurs données dans la question **3.2** ?

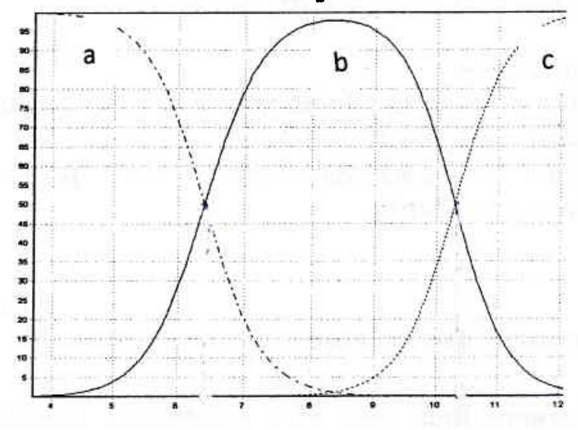


Figure 1 : Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dérivées de $CO_{2(aq)}$

3.3. Effet de la pollution sur l'acidité de l'eau de pluie

3.3.1. On s'intéresse, dans cette question, à la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de soufre gazeux.

$SO_{2(g)} \rightleftarrows SO_{2(aq)}$ K'

Dans l'atmosphère, la pression partielle $P(SO_{2(g)})$ en SO_2 est supposée constante.

3.3.1.1. Le dioxyde de soufre dissous en solution aqueuse se comporte comme un diacide et met ainsi en jeu deux réactions chimiques. Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions en solution aqueuse.

3.3.1.2. Exprimer les concentrations des espèces $SO_{2(aq)}$, HSO_3^- et SO_3^{2-} en fonction de $P(SO_{2(g)})$, de la concentration $h = [H_3O^+]$ et des constantes d'équilibre nécessaires.

3.3.1.3. Définir la solubilité $s(SO_2)$ du dioxyde de soufre dans la solution aqueuse et donner l'expression de $s(SO_2)$ en fonction de h.

3.3.1.4. Comment varie la solubilité $s(SO_2)$ en fonction du pH ?

3.3.2. Après la dissolution du dioxyde de soufre dans les gouttes d'eau de l'atmosphère, l'eau oxygénée H_2O_2, également dissous dans l'eau des nuages, réagit sur $SO_{2(aq)}$ et provoque la formation de l'acide sulfurique H_2SO_4. Cet acide, en plus de CO_2 et de l'acide nitrique, est à l'origine de l'acidification des pluies.

3.3.2.1. Ecrire et justifier l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'eau oxygénée.

3.3.2.2. Cette réaction a-t-elle une influence sur le pH de l'eau de pluie ? Justifier.

3.3.3. Pour déterminer la quantité de SO_2 dans un effluent gazeux, on dissout $n(SO_2)$ mol de dioxyde de soufre gazeux dans 100 mL d'une solution (*S*) de permanganate de potassium de concentration $C = 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On observe la décoloration de la solution (*S*). L'équation-bilan de la réaction, supposée totale, qui se produit s'écrit :

$$5\ SO_{2(aq)} + 2\ MnO_4^- + 2\ H_2O \rightarrow 5\ SO_4^{2-} + 2\ Mn^{2+} + 4\ H^+$$

3.3.3.1. Justifier que cette réaction est quantitative.
3.3.3.2. Quelle est la couleur d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ?
3.3.3.3. Expliquer pourquoi il y a décoloration de la solution (*S*).
3.3.3.4. Déterminer la valeur de $n(SO_2)$ correspondant aux proportions stœchiométriques de l'équation-bilan précédente.

4. Effet des pluies acides : corrosion des gouttières en zinc

Les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques constituées de zinc. En milieu industriel, les pluies peuvent être très acides et attaquent le zinc.

4.1. Expliquer pourquoi le zinc est attaqué par les pluies acides. Déterminer, dans ce type de corrosion, les couples oxydant/réducteur en présence. Ecrire les demi-équations électrochimiques de ces couples.

4.2. En déduire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.

4.3. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Commenter.

4.4. L'oxydation du zinc par les pluies acides est extrêmement lente. Expliquer pourquoi.

5. Un exemple de carburant moins polluant : l'éthanol

Afin de diminuer l'émission de dioxyde de carbone par les véhicules, on utilise des carburants à base d'éthanol. D'autre part, le pouvoir calorifique important de l'éthanol en fait un candidat potentiel pour remplacer efficacement l'essence traditionnelle.

5.1. Synthèse de l'éthanol

On envisage la synthèse de l'éthanol par hydratation acido-catalysée de l'éthène (appelé aussi éthylène).

5.1.1. Quelle est la géométrie de la molécule d'éthène autour de la double liaison C=C ? Que valent les angles entre les différentes liaisons ?

5.1.2. Quel est le rôle de l'acide ?

5.1.3. Quel est l'acide généralement utilisé ? Peut-on choisir n'importe quel acide ?

5.1.4. En réalité, on ne peut pas procéder à l'hydratation de l'alcène sans précaution. L'acide doit être dilué et on doit travailler à froid. Expliquer pourquoi.

5.1.5. L'éthanol, obtenu par hydratation de l'éthène, est un alcool primaire de formule brute C_2H_6O.

5.1.5.1. Donner la formule semi-développée de l'éthanol. Identifier la fonction alcool.

5.1.5.2. Justifier que l'éthanol est un alcool primaire.

5.1.5.3. L'éthanol possède-t-il un carbone asymétrique ? Si oui, lequel ?

5.1.5.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydratation de l'éthène.

5.1.5.5. Donner le mécanisme de l'hydratation de l'éthène en catalyse acide dans ces conditions. Préciser l'étape limitante.

5.2. Combustion de l'éthanol

On désire utiliser l'énergie libérée par la combustion complète de l'éthanol dans le dioxygène de l'air pour alimenter le moteur thermique d'un véhicule.

5.2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion complète dans le dioxygène de l'éthanol gazeux.

5.2.2. Pour parcourir 100 km, un véhicule consomme 8,46 kg d'éthanol. Calculer la masse de CO_2 dégagée pour un parcours de 1 km.

5.2.3. Justifier alors la pertinence de l'utilisation de l'éthanol en termes de protection de l'environnement.

6. La pile à combustible : une source d'énergie propre

Une pile à combustible dihydrogène - dioxygène est une source d'énergie électrique alimentée constamment en réactifs : dihydrogène et dioxygène gazeux. Elle est constituée de deux électrodes recouvertes de platine et séparées par un électrolyte.

Les couples intervenant dans la pile dihydrogène-dioxygène sont $H^+/H_{2\,(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.

6.1. Ecrire la demi-équation électrochimique qui a lieu, lorsque la pile à combustible débite, à chacune des deux électrodes. Justifier votre réponse et indiquer l'anode et la cathode.

6.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction mise en œuvre lors du fonctionnement de cette pile.

6.3. Quel est le rôle du platine déposé sur les électrodes ?

6.4. Quel est le rôle de l'électrolyte ?

6.5. Proposer le schéma de principe de la pile électrochimique et préciser la nature des pôles de la pile et le sens de circulation du courant électrique.

6.6. Pour parcourir 100 km, un véhicule consomme 0,6 kg de dihydrogène gazeux.

6.6.1. Calculer le volume de dihydrogène correspondant, à la température 25 °C et sous la pression 1 bar. Commenter.

6.6.2. Proposer une solution pour réduire l'encombrement du réservoir à hydrogène à température ambiante.

6.7. Le dihydrogène consommé par la pile à combustible est produit par vaporeformage du méthane gazeux CH_4 par action de la vapeur d'eau. L'équation-bilan de cette réaction est :

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + 4H_{2(g)}$$

Son enthalpie et son entropie standards à 760 °C sont respectivement $\Delta_r H° = 217$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_r S° = 262$ J. K^{-1}.mol^{-1}.

6.7.1. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié à pression et composition constantes ? Justifier succinctement votre réponse.

6.7.2. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié à température et composition constantes ? Justifier succinctement votre réponse.

6.7.3. Justifier l'intérêt de travailler en excès de vapeur d'eau.

6.7.4. La réaction de reformage du méthane est réalisée à 760 °C, sous la pression de 30 bars et en présence d'un catalyseur solide à base de nickel.

6.7.4.1. Justifier le choix de ces conditions expérimentales.

6.7.4.2. Quel est le rôle du catalyseur ? S'agit-il d'une catalyse homogène ou hétérogène ?

6.7.4.3. Le rendement de la réaction de vaporeformage du méthane est-il modifié par l'utilisation du catalyseur ? Justifier.

6.7.4.4. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 760 °C. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre K” de cette réaction à la même température.

6.7.5. On part d'un mélange constitué d'une mole de méthane et quatre moles d'eau à 760 °C et sous 30 bars. Calculer l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre.

6.7.6. On suppose que la réaction de vaporeformage du méthane est totale. Calculer, pour le véhicule de la question **6.6.**, la quantité de matière en mole de méthane consommée pour parcourir les 100 km. En déduire la masse maximale de $CO_{2(g)}$ dégagée par kilomètre. Conclure.